

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004302

International filing date: 11 March 2005 (11.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-201299  
Filing date: 08 July 2004 (08.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

14. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2004年 7月 8日  
Date of Application:

出願番号 特願 2004-201299  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2004-201299

出願人 ダイキン工業株式会社  
Applicant(s):

2005年 4月 21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋

**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 5092004JP  
**【提出日】** 平成16年 7月 8日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** C07C 17/00  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
 【氏名】 杉山 明平  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
 【氏名】 市原 一義  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
 【氏名】 篠木 紀之  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
 【氏名】 萬谷 聰哉  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
 【氏名】 近藤 昌宏  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000002853  
 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100065215  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 三枝 英二  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100076510  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 掛樋 悠路  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100099988  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 斎藤 健治  
 【電話番号】 06-6203-0941  
 【連絡先】 担当  
**【先の出願に基づく優先権主張】**  
 【出願番号】 特願2004- 85295  
 【出願日】 平成16年 3月23日  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 001616  
 【納付金額】 16,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1

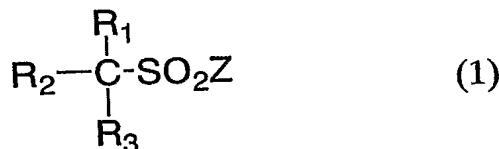
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9706711

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

一般式 (1) :

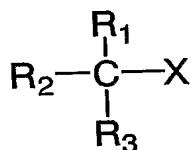
## 【化 1】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であって、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも一つはハロゲン原子であり、Zは、Cl又はFである。但し、ZがFの場合には、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、フッ素原子であり、R<sub>2</sub>は、基: CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>-である。) で表される含フッ素スルホニルハライドと、一般式: M<sup>1</sup>X (式中、M<sup>1</sup>は、Ma又は(Mb) <sub>1/2</sub> であって、Maはアルカリ金属、Mbはアルカリ土類金属であり、Xは、Br又はIである。) で表される金属ハロゲン化物とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、)

一般式 :

## 【化 2】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びXは上記に同じ) で表される含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

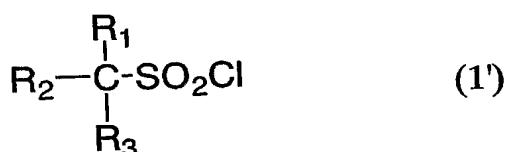
## 【請求項 2】

一般式 (1) で表される含フッ素スルホニルハライドが、一般式: Y(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>Cl (式中、Yは、ハロゲン原子、-SO<sub>2</sub>F又は-CCl<sub>3</sub>であり、nは1～9の整数である。) 、一般式: C<sub>e</sub>F<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>e</sub>(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>g</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-SO<sub>2</sub>Cl (式中、eは0～2の整数、gは0～3の整数である) 、又は一般式: CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Fで表される化合物である請求項 1 に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

## 【請求項 3】

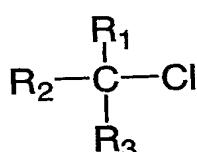
一般式 (1') :

## 【化 3】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であって、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも一つはハロゲン原子である) で表される含フッ素スルホニルクロライドと、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属及び該金属を含む化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式:

## 【化 4】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は上記に同じ) で表される含フッ素塩化物の製造方法。

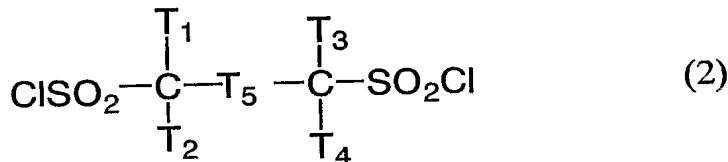
## 【請求項 4】

一般式 (1') で表される含フッ素スルホニルクロライドが、一般式： $Y(CF_2)_n-SO_2Cl$  (式中、Yは、ハロゲン原子、 $-SO_2F$ 又は $-CCl_3$ であり、nは1～9の整数である。) 又は一般式： $CF_2=CF(CF_2)_e(OCF_2CF(CF_3))_gO(CF_2)_h-SO_2Cl$  (式中、eは0～2の整数、gは0～3の整数、hは1～6の整数である) で表される化合物である請求項3に記載の含フッ素塩化物の製造方法。

## 【請求項 5】

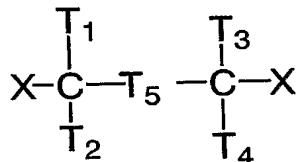
一般式 (2) :

## 【化5】



(式中、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 及び $T_4$ は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であって、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 及び $T_4$ の少なくとも一つはハロゲン原子であり、 $T_5$ は、二価の含フッ素炭化水素基である。) で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、一般式： $M^1X$  (式中、 $M^1$ は、 $Ma$ 又は $(Mb)_{1/2}$ であって、 $Ma$ はアルカリ金属、 $Mb$ はアルカリ土類金属であり、Xは、Br又はIである。) で表される金属ハロゲン化物とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式：

## 【化6】

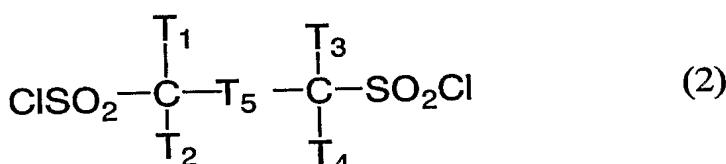


(式中、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$ 、 $T_5$ 及びXは上記に同じ。) で表される含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

## 【請求項 6】

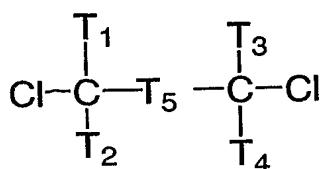
一般式 (2) :

## 【化7】



(式中、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 及び $T_4$ は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であって、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 及び $T_4$ の少なくとも一つはハロゲン原子であり、 $T_5$ は、二価の含フッ素炭化水素基である。) で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属及び該金属を含む化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式：

## 【化8】



(式中、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$ 及び $T_5$ は上記に同じ) で表される含フッ素塩化物の製造方法。

## 【請求項7】

一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドが、一般式： $\text{ClSO}_2(\text{CF}_2)_p\text{SO}_2\text{Cl}$  (式中、 $p$ は1～9の整数である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドである、請求項5又は6に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

## 【請求項8】

化学式： $M^1X$ で表される金属ハロゲン化物が、アルカリ金属臭化物又はアルカリ金属ヨウ化物である請求項1、2、5又は7に記載の方法。

## 【請求項9】

周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属がCu、Pt、Pd、Ni、Zn又はFeであり、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属を含む化合物が、金属成分としてCu、Fe、Ni、Co、Pd、Ti又はPbを含む化合物である請求項3、4、6又は7に記載の方法

## 【請求項10】

極性溶媒中で反応を行う請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】含フッ素ハロゲン化物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素ハロゲン化物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

化学式： $R_{f1}Br$ 、 $R_{f1}I$ 及び $R_{f1}Cl$ （式中、 $R_{f1}$ は、飽和又は不飽和の含フッ素化合物である）で表される含フッ素ハロゲン化物は、化学品・医農薬・樹脂等の中間体として化合物である。例えば、含フッ素飽和アルキル臭化物は、代替血液、パーカルオロアルキル化剤等として用いられている。また、含フッ素不飽和臭化物、含フッ素不飽和ヨウ化物等は、置換可能な臭素、ヨウ素官能基を有しているため、機能性材料を製造するためのモノマー成分として有用な化合物である。

【0003】

これら含フッ素ハロゲン化物の製造方法としては、下記反応式1により、化学式： $R_{f1}SO_2Cl$ で表されるスルホニルクロライドから化学式： $R_{f1}Br$ で表される含フッ素臭化物を合成する方法が知られている（例えば、下記特許文献1参照）。

【0004】

【化1】

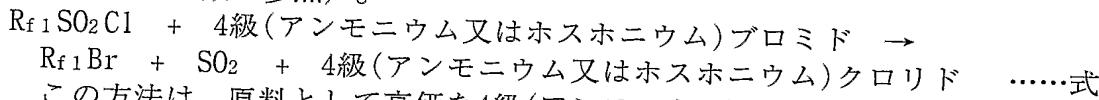
cat /  $\Delta$ 

【0005】

しかしながら、この方法は、高圧腐食性ガスであるHBrを原料として用い、更に、副生物として、HBrと同様の腐食性ガスであるHClが生成するために、反応器の腐食の問題がある。更に、無水条件下で反応を行う必要があるために試薬の取り扱いが困難であり、しかも、反応は90～150°C程度という高温下に行うことが必要である。

【0006】

また、別の方法として、下記反応式2に従って、 $R_{f1}Br$ を製造する方法も知られている（下記特許文献2参照）。



この方法は、原料として高価な4級（アンモニウム又はホスホニウム）プロミドを用いる必要があり、更に、廃棄物として副生物の4級（アンモニウム又はホスホニウム）クロリドが大量に発生するという問題がある。

【0007】

また、化学式： $R_{f1}SO_2Cl$ で表されるスルホニルクロライドを原料として、化学式： $R_{f1}Cl$ で表される含フッ素塩化物を合成する方法としては、下記反応式に従って $R_{f1}Cl$ を製造する方法が知られている（下記特許文献3参照）。

【0008】

【化2】

 $\Delta$  (100～200°C)

【0009】

しかしながら、この方法も反応を高温下で行う必要があり、工業的に不利である。

【0010】

一方、化学式： $R_{f1}SO_2Cl$ で表されるスルホニルクロライドを原料として、化学式： $R_{f1}I$ で表される含フッ素ヨウ化物を合成する方法は知られていない。

【特許文献1】米国特許第4912269号

【特許文献2】米国特許第5057633号

【特許文献3】Journal of Fluorine Chemistry, 25(1984), 491-504

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の主な目的は、含フッ素ハロゲン化物を、工業的に有利な方法で、安価に、しかも簡便に収率良く製造できる方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、含フッ素スルホニルハライドを原料として用い、これを金属ハロゲン化物又は特定の金属若しくは該金属を含む化合物と反応させる方法によれば、安価で入手容易な原料を用いて、室温程度の比較的低い反応温度で、目的とする含フッ素臭化物、含フッ素ヨウ化物又は含フッ素塩化物を高収率で製造できることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

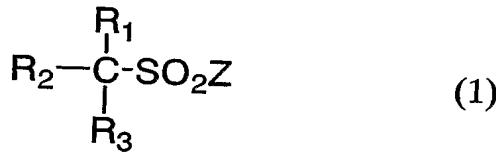
【0013】

即ち、本発明は、下記の含フッ素ハロゲン化物の製造方法を提供するものである。

1. 一般式(1)：

【0014】

【化3】

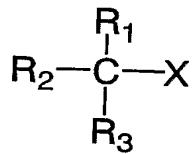


【0015】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であって、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の少なくとも一つはハロゲン原子であり、Zは、Cl又はFである。但し、ZがFの場合には、 $R_1$ 及び $R_3$ は、フッ素原子であり、 $R_2$ は、基： $CF_2=CFOCF_2$ -である。)で表される含フッ素スルホニルハライドと、一般式： $M^1X$  (式中、 $M^1$ は、 $Ma$ 又は $(Mb)_{1/2}$ であって、 $Ma$ はアルカリ金属、 $Mb$ はアルカリ土類金属であり、Xは、Br又はIである。)で表される金属ハロゲン化物とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式：

【0016】

【化4】



【0017】

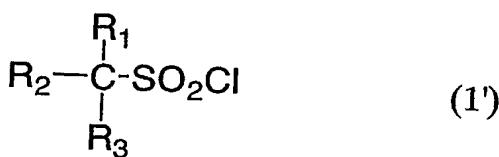
(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及びXは上記に同じ)で表される含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

2. 一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドが、一般式： $Y(CF_2)_n-SO_2Cl$  (式中、Yは、ハロゲン原子、 $-SO_2F$ 又は $-CCl_3$ であり、nは1～9の整数である。)、一般式： $CF_2=CF(CF_2)_e(OCF_2CF(CF_3))_gO(CF_2)_h-SO_2Cl$  (式中、eは0～2の整数、gは0～3の整数、hは1～6の整数である)、又は一般式： $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ で表される化合物である上記項1に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

3. 一般式(1')：

【0018】

【化5】

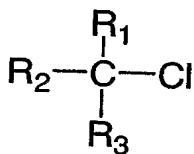


【0019】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であって、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の少なくとも一つはハロゲン原子である)で表される含フッ素スルホニルクロライドと、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属及び該金属を含む化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式：

【0020】

【化6】



【0021】

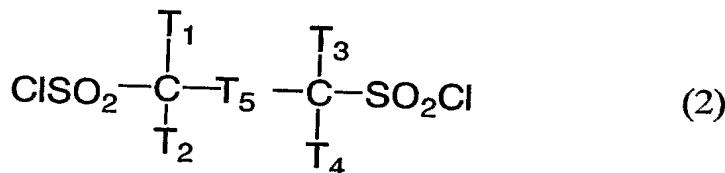
(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は上記に同じ)で表される含フッ素塩化物の製造方法。

4. 一般式(1')で表される含フッ素スルホニルクロライドが、一般式： $Y(CF_2)_n-SO_2Cl$  (式中、 $Y$ は、ハロゲン原子、 $-SO_2F$ 又は $-CCl_3$ であり、 $n$ は1～9の整数である。)又は一般式： $CF_2=CF(CF_2)_e(OCF_2CF(CF_3))_gO(CF_2)_h-SO_2Cl$  (式中、 $e$ は0～2の整数、 $g$ は0～3の整数、 $h$ は1～6の整数である)で表される化合物である上記項3に記載の含フッ素塩化物の製造方法。

5. 一般式(2)：

【0022】

【化7】

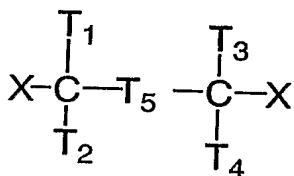


【0023】

(式中、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 及び $T_4$ は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であって、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 及び $T_4$ の少なくとも一つはハロゲン原子であり、 $T_5$ は、二価の含フッ素炭化水素基である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、一般式： $M^1X$  (式中、 $M^1$ は、 $Ma$ 又は $(Mb)_{1/2}$ であって、 $Ma$ はアルカリ金属、 $Mb$ はアルカリ土類金属であり、 $X$ は、 $Br$ 又は $I$ である。)で表される金属ハロゲン化物とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式：

【0024】

## 【化8】



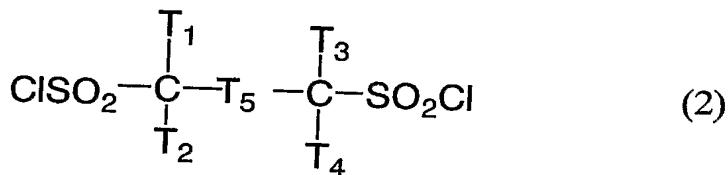
## 【0025】

(式中、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$ 、 $T_5$ 及び $X$ は上記に同じ。) で表される含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

6. 一般式(2)：

## 【0026】

## 【化9】

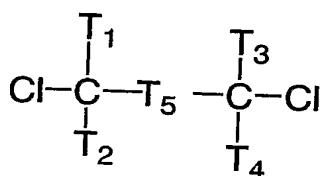


## 【0027】

(式中、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 及び $T_4$ は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であって、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 及び $T_4$ の少なくとも一つはハロゲン原子であり、 $T_5$ は、二価の含フッ素炭化水素基である。) で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属及び該金属を含む化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式：

## 【0028】

## 【化10】



## 【0029】

(式中、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$ 及び $T_5$ は上記に同じ) で表される含フッ素塩化物の製造方法。

7. 一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドが、一般式： $ClSO_2(CF_2)_pCl$  (式中、 $p$ は1～9の整数である。) で表される含フッ素ジスルホニルクロライドである、上記項5又は6に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

8. 化学式： $M^1X$ で表される金属ハロゲン化物が、アルカリ金属臭化物又はアルカリ金属ヨウ化物である上記項1、2、5又は7に記載の方法。

9. 周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属がCu、Pt、Pd、Ni、Zn又はFeであり、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属を含む化合物が、金属成分としてCu、Fe、Ni、Co、Pd、Ti又はPbを含む化合物である上記項3、4、6又は7に記載の方法。

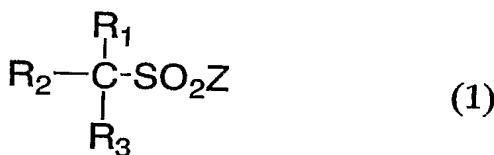
10. 極性溶媒中で反応を行う上記項1～9のいずれかに記載の方法。

## 【0030】

本発明方法では、出発原料としては、一般式(1)：

## 【0031】

## 【化11】

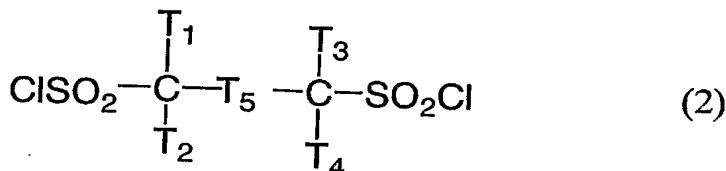


## 【0032】

で表される含フッ素スルホニルハライド、又は一般式（2）：

## 【0033】

## 【化12】



## 【0034】

で表される含フッ素ジスルホニルクロライドを用いる。

## 【0035】

上記一般式（1）で表される含フッ素スルホニルハライドにおいて、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であって、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも一つはハロゲン原子であり、Zは、Cl又はFである。但し、ZがFの場合には、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、フッ素原子であり、R<sub>2</sub>は、基：CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>-である。これらの内で、ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、I等を例示できる。また、一価の含フッ素炭化水素基は、直鎖状及び分枝状のいずれでもよく、完全にフッ素化されたパーカルオロ基であってもよく、或いは、一部の炭素原子のみがフッ素化されていても良い。更に、該含フッ素炭化水素基は、酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子、芳香環等を含んでいても良い。

## 【0036】

この様な一般式（1）で表される含フッ素スルホニルハライドにおいて、ZがClである化合物では、一般式：Y(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>Cl（式中、Yは、ハロゲン原子、-SO<sub>2</sub>F又は-CCl<sub>3</sub>であり、nは1～9の整数である。）、又は一般式：CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>e</sub>(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>g</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-SO<sub>2</sub>Cl（式中、eは0～2の整数、gは0～3の整数、hは1～6の整数である）で表される化合物が、生成物の分離・精製の容易さの点から好ましい。一般式：Y(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>Clで表される化合物については、特に、Yがフッ素原子であって、nが1～8の整数であることがより好ましい。

## 【0037】

また、上記一般式（1）で表される含フッ素スルホニルハライドにおいて、ZがFである化合物は、具体的には、化学式：CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Fで表すことができる。

## 【0038】

一般式（2）で表される含フッ素ジスルホニルクロライドでは、T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>及びT<sub>4</sub>は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であって、T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>及びT<sub>4</sub>の少なくとも一つはハロゲン原子である。これらの内で、ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、I等を例示できる。また、一価の含フッ素炭化水素基は、直鎖状及び分枝状のいずれでもよく、完全にフッ素化されたパーカルオロ基であってもよく、或いは、一部の炭素原子のみがフッ素化されていても良い。更に、該含フッ素炭化水素基は、酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子、芳香環等を含んでいても良い。一般式（2）におけるT<sub>5</sub>は、二価の含フッ素炭化水素基である。該二価の含フッ素炭化水素基は、直鎖状及び分枝状のいずれでもよく、完全にフッ素化されたパーカルオロ基であってもよく、或いは、一部の炭素原子のみがフッ素化されていても良い。更に、該含フッ素炭化水素基は、酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子、芳香環等を含んでいても良い。

## 【0039】

この様な一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドの内で、一般式:  $\text{ClSO}_2(\text{CF}_2)_p\text{SO}_2\text{Cl}$  (式中、pは1~9の整数である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドは、生成物の分離・精製の容易さの点から好ましい。

## 【0040】

上記した一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライド及び一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドは、いずれも、公知化合物又は公知方法で容易に入手し得る化合物である。

## 【0041】

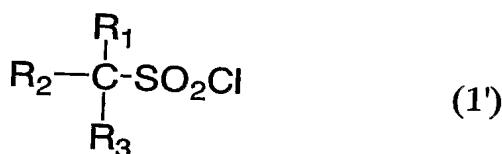
本発明では、含フッ素臭化物又は含フッ素ヨウ化物を製造する場合には、上記した一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライド又は一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドを原料とし、これを金属ハロゲン化物と反応させる。金属ハロゲン化物としては、一般式:  $\text{M}^1\text{X}$ で表されるハロゲン化物を用いる。ここで、 $\text{M}^1$ は、 $\text{Ma}$ 又は $(\text{Mb})_{1/2}$ であって、 $\text{Ma}$ は、 $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ 等のアルカリ金属、 $\text{Mb}$ は $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ 等のアルカリ土類金属であり、 $\text{X}$ は、 $\text{Br}$ 又は $\text{I}$ である。これらの内で、 $\text{M}^1$ がアルカリ金属であって、 $\text{X}$ が $\text{Br}$ 又は $\text{I}$ であるアルカリ金属臭化物又はアルカリ金属ヨウ化物が好ましく、特に、 $\text{NaBr}, \text{NaI}$ 等が廉価である点で好ましい。

## 【0042】

また、上記した一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドの内で、 $\text{Z}$ が $\text{Cl}$ である化合物、即ち、下記一般式(1')

## 【0043】

## 【化13】



## 【0044】

(式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ は、同一又は異なって、ハロゲン原子又は一価の含フッ素炭化水素基であり、 $\text{R}_1, \text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ の少なくとも一つはハロゲン原子である)で表される含フッ素スルホニルクロライドを原料として含フッ素塩化物を製造する場合、又は上記一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドを原料として含フッ素塩化物を製造する場合には、上記原料を、周期律表の3族~16族の第4周期~第7周期のいずれかに属する金属及び該金属を含む化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種と反応させる。以下、本願明細書では、これらの金属及び金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分について、単に「金属類」と称することがある。

## 【0045】

周期律表の3族~16族の第4周期~第7周期のいずれかに属する金属の具体例としては、 $\text{Cu}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Ta}, \text{Pt}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Au}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Zn}$ 等を挙げることができ、入手容易な点で $\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}$ 、 $\text{Pt}, \text{Pd}$ 等が好ましい。これらの金属は、単独で用いても良く、或いは、ゼオライト、活性炭等の担体に担持された状態で用いても良い。

## 【0046】

周期律表の3族~16族の第4周期~第7周期のいずれかに属する金属を含む化合物としては、各種金属の塩化物、硝酸塩、シアン化物、水酸化物、炭酸塩などを用いることができる、取り扱いが容易な点で塩化物、硝酸塩等が好ましい。更に、トリフェニルホスフィン( $\text{PPh}_3$ )、 $\beta$ -ジケトン類等の一般的な配位子を含む化合物であっても良い。この様な金属化合物に含まれる金属の具体例としては、 $\text{Cu}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Ru}$ 、 $\text{Rh}, \text{Pd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Ta}, \text{Pt}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Au}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Zn}$ 等を挙げることができ、入手容易な点で $\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pd}, \text{Ti}, \text{Pb}$ 等が好ましい。

## 【0047】

上記した金属と金属化合物は、いずれか一種のみを用いても良く、或いは二種以上混合して用いても良い。

## 【0048】

原料の仕込み方法については特に限定は無く、含フッ素スルホニルハライド又は含フッ素ジスルホニルクロライドと、金属ハロゲン化物又は金属類とを同時に反応容器に仕込んでよく、或いは、いずれか一方を反応容器に仕込み、他方をこれに滴下しても良い。反応熱を考慮すると、いずれか一方を反応容器に仕込み、他方をこれに滴下する方法が好ましい。

## 【0049】

一般式（1）で表される含フッ素スルホニルハライド又は一般式（2）で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、金属ハロゲン化物 $M^1X$ との仕込み比については、金属ハロゲン化物 $M^1X$ の使用量を、化学量論量の0.1～10倍量程度とすればよく、1～5倍量程度とすることが好ましい。

## 【0050】

また、一般式（1')で表される含フッ素スルホニルクロライド又は一般式（2）で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、金属類との仕込み比については、金属類の使用量を化学量論量の0.01～10倍量程度とすればよく、0.1～5倍量程度とすることが好ましい。

## 【0051】

具体的には、一般式（1）で表される含フッ素スルホニルハライドを原料とする場合であって、金属ハロゲン化物 $M^1X$ としてアルカリ金属ハロゲン化物を用いるときは、含フッ素スルホニルハライド1モルに対してアルカリ金属ハロゲン化物を0.1～10モル程度、好ましくは1～5モル程度用いればよく、金属ハロゲン化物 $M^1X$ としてアルカリ土類金属ハロゲン化物を用いるときは、含フッ素スルホニルハライド1モルに対してアルカリ金属ハロゲン化物を0.05～5モル程度、好ましくは0.5～2.5モル程度用いればよい。

## 【0052】

また、一般式（1')で表される含フッ素スルホニルクロライドを原料として、これを金属類と反応させる場合には、含フッ素スルホニルクロライド1モルに対して金属類を0.01～10モル程度、好ましくは0.1～5モル程度用いればよい。

## 【0053】

また、一般式（2）で表される含フッ素ジスルホニルクロライドを原料とする場合であって、金属ハロゲン化物 $M^1X$ としてアルカリ金属ハロゲン化物を用いるときは、含フッ素ジスルホニルクロライド1モルに対してアルカリ金属ハロゲン化物を0.2～20モル程度、好ましくは2～10モル程度用いればよく、金属ハロゲン化物 $M^1X$ としてアルカリ土類金属ハロゲン化物を用いるときは、含フッ素ジスルホニルクロライド1モルに対して、アルカリ金属ハロゲン化物を0.1～10モル程度、好ましくは1～5モル程度用いればよい。

## 【0054】

また、一般式（2）で表される含フッ素ジスルホニルクロライドを原料として、これを金属類と反応させる場合には、含フッ素スルホニルジクロライド1モルに対して、金属類を0.02～20モル程度、好ましくは0.2～10モル程度用いればよい。

## 【0055】

反応は、溶媒中又は無溶媒で行うことができる。反応熱の除熱、反応速度の点からは、溶媒中で行なうことが好ましい。溶媒としては、水、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、スルホラン、CH<sub>3</sub>CN、CHCl<sub>3</sub>等の極性溶媒、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>等の無極性溶媒等を用いることができる。特に、極性溶媒を用いることが好ましい。

## 【0056】

溶媒の使用量は、原料とする含フッ素スルホニルクロライド又は含フッ素スルホニルジ

クロライドに対して、0.01～100容量倍程度とすることが好ましく、0.1～10容量倍程度とすることがより好ましい。

## 【0057】

反応温度は、-20℃～200℃程度という広い範囲とすることができます。特に、10℃～70℃程度の範囲とすることが好ましい。

## 【0058】

反応は、減圧下、大気圧下及び加圧下のいずれで行ってもよく、通常は、大気圧下で行なうことが好ましい。

## 【0059】

反応時間は、通常0.01～48時間程度とすればよく、好ましくは0.5～24時間程度とすればよい。

## 【0060】

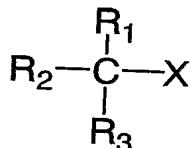
以上の方法によって、目的とする含フッ素ハロゲン化物を得ることができる。

## 【0061】

得られる含フッ素ハロゲン化物は、原料として、一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドを用い、これを金属ハロゲン化物と反応させる場合には、一般式：

## 【0062】

## 【化14】



## 【0063】

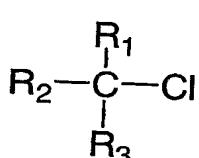
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びXは上記に同じ)で表される含フッ素臭化物又は含フッ素ヨウ化物が得られる。

## 【0064】

一般式(1')で表される含フッ素スルホニルクロライドを原料として、これを金属類と反応させる場合には、一般式：

## 【0065】

## 【化15】



## 【0066】

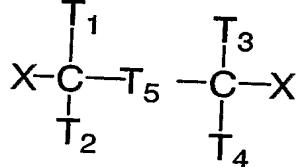
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は上記に同じ)で表される含フッ素塩化物が得られる。

## 【0067】

また、原料として、一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドを用い、これを金属ハロゲン化物と反応させる場合には、一般式：

## 【0068】

## 【化16】

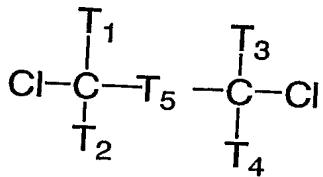


## 【0069】

(式中、T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、T<sub>4</sub>、T<sub>5</sub>及びXは上記に同じ。) で表される含フッ素臭化物又は含フッ素ヨウ化物が得られ、金属類と反応させる場合には、一般式：

【0070】

【化17】



【0071】

(式中、T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>、T<sub>4</sub>及びT<sub>5</sub>は上記に同じ) で表される含フッ素塩化物が得られる。

【0072】

本発明方法によれば、得られる粗化合物は均一な溶液状態又は分液した状態となる。この様な粗化合物を分液、濾過、蒸留、カラムクロマトグラフィーなどの公知の方法で精製することによって、目的とする含フッ素ハロゲン化物を得ることができる。

【0073】

このようにして得られる含フッ素塩化物、含フッ素臭化物及び含フッ素ヨウ化物は、例えば、化学品、医農薬、樹脂等の中間体として有用な化合物である。

【発明の効果】

【0074】

本発明方法によれば、煩雑な操作を要することなく、工業的に有利な方法により、目的とする含フッ素塩化物、含フッ素臭化物及び含フッ素ヨウ化物を安価に高収率で製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0075】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0076】

実施例1

ジムロート及び滴下ロートを取り付けた100ml三つ口フラスコを用意し、DMSO:30gとNaI:30.4g(202.4mmol)を仕込んだ。室温下(23.0℃)で攪拌を行いながら、滴下ロートに仕込んだCF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl:20.0g(67.5mmol)をゆっくり滴下した。滴下の間、自己発熱で最高85℃まで温度が上昇し、溶液の色が無色から赤褐色に変化した。

【0077】

滴下終了後、更に、1.5時間攪拌して反応させた。反応終了後、水及びCCl<sub>4</sub>を加えて2相分離させ、CCl<sub>4</sub>有機相についてガスクロマトグラフィー及び<sup>19</sup>FNMRにより分析を行なった。その結果、目的化合物であるCF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Iの生成が確認された。

【0078】

CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl転化率:100.0%、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I選択率:99%以上、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I収率:99.9%以上であった。

【0079】

実施例2

ジムロート及び滴下ロートを取り付けた100ml三つ口フラスコを用意し、DMSO:30gとNaBr:20.3g(197.3mmol)を仕込んだ。室温下(21.0℃)で攪拌を行ないながら、滴下ロートに仕込んだ純度97.8mass%のCF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl:20.0g(65.9mmol)をゆっくり滴下した。滴下の間、自己発熱で最高52℃まで温度が上昇し、溶液の色が無色から黄色に変化した。

【0080】

滴下終了後、更に、1.5時間攪拌して反応させた。反応終了後、水を加えて2相分離させ、有機相についてガスクロマトグラフィー及び<sup>19</sup>FNMRにより分析を行なった。その結果、目的化合物であるCF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Brの生成が確認された。

## 【0081】

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 転化率：88.2%、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 選択率：99%以上、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 収率：68.6%であった。

## 【0082】

## 実施例3

ジムロートを取り付けた100ml三つ口フラスコを用意し、DMF：30gとNaBr：20.9g(204.9mmol)を仕込んだ。その後、室温下(21.0°C)で攪拌を行ないながら、固体である純度71.0mass%の $\text{ClO}_2\text{S}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{Cl}$ ：10.0g(17.8mmol)を小分けで仕込んだ。

## 【0083】

仕込みの間は発熱は生じなかったが、仕込み終了後、自己発熱で最高50.0°Cまで温度が上昇し、溶液の色が無色から黄色に変化した。

## 【0084】

仕込み終了後、更に、1.5時間攪拌して反応させた。反応終了後、水を加えて2相分離させ、有機相についてガスクロマトグラフィー及び $^{19}\text{F}$ NMRによって分析を行なった。その結果、目的化合物である $\text{Br}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{Br}$ の生成が確認された。

## 【0085】

$\text{ClO}_2\text{S}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 転化率：100%、 $\text{Br}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{Br}$ 選択率：99%以上、 $\text{Br}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{Br}$ 収率：78.1%であった。

## 【0086】

## 実施例4

10mlガラスサンプルビンに $\text{CuCl}$ ：0.1g(1.01mmol)、DMF：1.09g、ヘキサフルオロベンゼン(内標)：0.19g(1.02mmol)を仕込んだ。その後、室温で純度97.8mass%の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ ：0.24g(0.79mmol)を仕込んだ。仕込み終了後、室温で2時間攪拌反応させた。反応終了後、水を加えて2相分離させ、有機相についてガスクロマトグラフィー及び $^{19}\text{F}$ NMRによって分析を行なった。その結果、目的化合物である $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ の生成が確認された。

## 【0087】

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 転化率：100.0%、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 選択率：99%以上、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 収率：51.9%であった。

## 【0088】

## 実施例5

100mlフラスコに、DMSO：30g、NaI：16.1g(107.1mmol)を仕込んだ。その後、攪拌しながら、室温で $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ：10.0g(35.7mmol)を滴下した。滴下終了後、75~110°Cで2時間加熱反応させた。反応終了後、水クエンチし、分液することによって下層を回収した。

## 【0089】

GC/MSおよび $^{19}\text{F}$ -NMRを用いて分析したところ、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ が生成していることがわかった。 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 転化率100%、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 収率：60.0%。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】含フッ素臭化物又は含フッ素ヨウ化物を工業的に有利な方法で、安価に、しかも簡便に収率良く製造できる方法を提供する。

【解決手段】含フッ素スルホニルクロライド又は含フッ素ジスルホニルクロライドと、金属ハロゲン化物又は金属類とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

【選択図】なし

出願人履歴情報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1990年 8月22日

新規登録

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル  
ダイキン工業株式会社